

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/042223 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 7/21

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12678

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2002 (13.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 56 619.0 17. November 2001 (17.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAMIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOST, Carsten [DE/DE]; Bebelstrasse 14 a, 45770 Marl (DE). KÜHNLE, Adolf [DE/DE]; Greifenberger Strasse 30, 45770 Marl (DE). ABBENHUIS, Hendrikus, Cornelis, Louis [NL/NL]; Het Puyven 49, NL-5672 RB Nuenen (NL).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAMIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH, Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONALISED OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FUNKTIONALISierter OLIGOMERER SILASESQUIOXANE SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing functionalised oligomeric silsesquioxanes by reacting partially condensed oligomeric silsesquioxanes with alkoxysilanes. The invention also relates to the use of the same for further derivatisations, for the synthesis of catalysts and the starting compounds thereof, and for the synthesis and modification of polymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane durch Umsetzung von unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen mit Alkoxysilanen sowie deren Verwendung für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese und Modifizierung von Polymeren.

WO 03/042223 A1

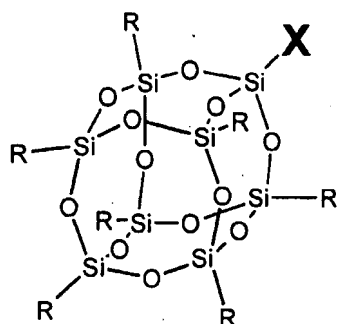
Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane sowie deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane sowie deren Verwendung für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese und Modifizierung von Polymeren.

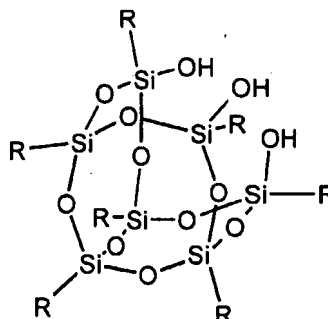
Oligomere Silasesquioxane können zur Synthese und Modifizierung von Polymeren mit einem breiten Anwendungsfeld verwendet werden. Die daraus resultierenden Polymere können beispielsweise in Coatings und Klebstoffen, in Formteilen aus Kunststoff, in Fasern oder Verpackungsmaterialien Verwendung finden. Dadurch, dass die Silasesquioxane hinsichtlich ihrer Struktur in einer großen Variationsbreite hergestellt werden können, sind die Eigenschaften der aus Silasesquioxanen herstellbaren bzw. mit ihnen modifizierbaren Polymere über einen großen Bereich beeinflussbar. Zahlreiche thermische und mechanische Eigenschaften von Polymeren lassen sich durch das Blending, Grafting, Aufpropfen, Copolymerisieren bzw. Copolykondensation von Silasesquioxanen verbessern, so sind z. B. hier die verschiedenen Moduli, die Temperaturstabilität, die Haftungseigenschaften gegenüber einer Vielzahl von Werkstoffen, die Oxidationsstabilität und die Kratz- und Reißfestigkeit zu nennen.

Neuerdings gewinnen metallhaltige Silasesquioxane auch hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als Katalysatoren immer mehr an Bedeutung (*Chem. Eur. J.* 2000, 6, 25-32). *Feher et al. (J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1741-8) beschreiben die Synthese von verschiedenartig funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 1 (X = funktionelle Gruppe bzw. funktionalisierter Rest, R = Kohlenwasserstoffrest) durch sogenanntes „Corner Capping“ der oligomeren Silasesquioxan-Trisilanole der Struktur 2 mit funktionalisierten Trichlorsilanen XSiCl_3 in Gegenwart eines Amins. Dabei entsteht ungünstigerweise die dreifach stöchiometrische Menge an Ammoniumchloriden als Nebenprodukt der Kondensationsreaktion des Trisilanols 2 mit den Trichlorsilanen XSiCl_3 . Außerdem muss aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Trichlorsilane unter striktem

Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Von Nachteil ist die Verwendung von Trichlorsilanen auch deshalb, da diese Verbindungen in vielen Fällen relativ teuer sind. Die analogen Trialkoxysilane $\text{XSi}(\text{OR}')_3$ sind oftmals kostengünstiger als die Trichlorsilane erhältlich.



1



2

Auch Lichtenhan et al. (US 5484867; *Comments Inorg. Chem.* 1995, 17, 115-30; *Macromolecules* 1996, 29, 7302-4; *Macromolecules* 1995, 28, 8435-7) beschreiben die Synthese von funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 1 durch Corner Capping der jeweiligen Trisilanol-Vorstufen 2 mit den Trichlorsilan-Bausteinen XSiCl_3 unter Verwendung einer Amin-Base, wodurch über die funktionelle Gruppe X Silanol-, Silan-, Acryl-, Olefin-, Epoxid-, Halogen-, Alkohol-, Amin-, Isocyanat-Funktionen in das oligomere Silasesquioxan-Molekül eingeführt werden können.

Die bisherigen literaturbekannten Methoden erfordern die ungünstige Verwendung der teuren Trichlorsilan-Bausteine XSiCl_3 unter Verwendung einer Amin-Base (*Appl. Organomet. Chem.* 1999, 13, 213-26) und ziehen notwendigerweise die aufwendige Abtrennung des entstehenden Ammoniumchloridsalzes nach sich. Das Arbeiten mit Trichlorsilanen erfordert außerdem den strikten Ausschluss von Feuchtigkeit und ist damit ebenfalls sehr aufwendig.

Die Aufgabe der Erfindung bestand deshalb darin, ein allgemein einsetzbares, effizientes Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane durch Umsetzung unvollständig kondensierter Silasesquioxane mit Alkoxysilanen bereitzustellen. Insbesondere

war Aufgabe des vorliegenden Verfahrens, ein einfaches und effizientes Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane der Struktur 1 durch Corner Capping der Trisilanole der Struktur 2 (X = funktionelle Gruppe bzw. funktionalisierter Rest, R = Kohlenwasserstoffrest) bereitzustellen, welches bei der Umsetzung ohne Chlorsilane auskommt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass funktionalisierte oligomere Silasesquioxane durch Reaktion unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane mit Alkoxysilanen auf einfache Weise hergestellt werden können. Insbesondere lassen sich dabei funktionalisierte Silasesquioxane der Struktur 1 durch Corner Capping von unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 2 mit Alkoxysilan-Monomeren $XSi(OR')_3$ unter Basenkatalyse synthetisieren, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, oder/und einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellt. R stellt ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe X dar. R' stellt ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest dar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass unvollständig kondensierte oligomere Silasesquioxane mit Alkoxysilanen umgesetzt werden.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen

sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.

Die vorliegende Erfindung hat gegenüber den literaturbekannten Methoden, die Chlorsilane als Reagenzien beinhalten, den Vorteil, dass mit Alkoxysilanen kostengünstige Reagenzien zum Einsatz kommen, was die Wirtschaftlichkeit des Syntheseverfahrens für funktionalisierte oligomere Silasesquioxane erhöht. Des weiteren ist ein Arbeiten unter striktem Feuchtigkeitsschluss ebenso wenig erforderlich wie die Abtrennung und Entsorgung der stöchiometrischen Mengen an Ammoniumchlorid-Salzen, die bei der bisher üblichen Reaktion von Silanolen mit Chlorsilanen, insbesondere Trichlorsilanen XSiCl_3 , und Aminen gebildet werden. Durch die Vermeidung von großen Mengen Ammoniumsalzen kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vermieden werden, dass diese Salze als Abfall kostenintensiv entsorgt werden müssen.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist damit ein effizienter, neuartiger Weg zur Herstellung von funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen durch basenkatalysiertes Corner Capping unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane mit Alkoxysilanen eröffnet worden. Die Bereitstellung eines effizienten, kostengünstigen Herstellungsverfahrens für funktionalisierte oligomere Silasesquioxane ist von großer Bedeutung, da diese nicht nur für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen, sondern auch durch Copolymerisation, Aufpfropfen, Grafting und Blending für die Synthese und Modifizierung einer Vielzahl von Polymeren eingesetzt werden können.

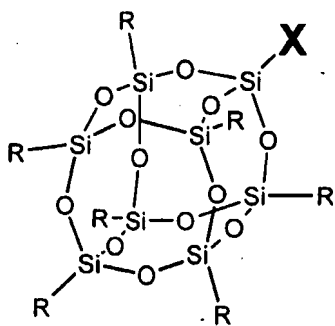
Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass das Verfahren darauf beschränkt sein soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane zeichnet sich dadurch aus, dass unvollständig kondensierte oligomere Silasesquioxane mit Alkoxysilanen umgesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung der unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane mit Alkoxysilanen unter Basenkatalyse. Als Alkoxysilane werden bevorzugt Verbindungen der Formel $\text{X}_m\text{Si}(\text{OR}')_n$

eingesetzt, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, und/oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellen können, R' ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen kann, wobei die Reste R' gleich oder unterschiedlich sein können und m und n Werte von 1 bis 3 einnehmen können mit der Maßgabe, das die Summe aus m und n 4 ergibt. Besonders bevorzugt werden Alkoxysilane der Formel $\text{XSi}(\text{OR}')_3$, ganz besonders solche, bei denen X nicht ein Halogen oder ein Hydroxy-, Alkoxy- oder Silyloxyrest darstellt, eingesetzt.

15

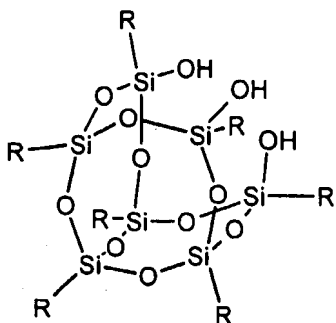
Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen der Struktur 1



1

20

durch Reaktion unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane der Struktur 2 als Edukte



2

- mit Alkoxysilanen $X_m\text{Si}(\text{OR}')_n$, vorzugsweise $\text{XSi}(\text{OR}')_3$, unter Basenkatalyse, wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, oder/und einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellen können, R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe X darstellen kann und R' ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Funktionalisierung unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane ist aber nicht auf Substrate der Struktur 2 beschränkt, sondern kann generell zur Umsetzung und damit zur Derivatisierung aller unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane mit verschiedensten Alkoxysilanen eingesetzt werden, wobei die Alkoxysilane ein, zwei, drei oder vier Alkoxygruppen am Si-Atom besitzen können. Die durch die erfindungsgemäße Umsetzung gebildeten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane müssen nicht die Struktur 1 aufweisen, sondern können sowohl einfach als

auch mehrfach funktionalisiert sein, sie können gleiche oder verschiedene funktionelle Gruppen X besitzen, sie können sowohl vollständig als auch unvollständig kondensiert sein und weitere nicht abgesättigte Hydroxygruppen aufweisen. Als unvollständig kondensierte Silasesquioxane mit einer von der Struktur 2 abweichenden Struktur können z. B. Disilanol-, 5 Tetrasilanol-, verschiedene, von den würfelförmigen T8-Bausteinen abweichende Käfigstrukturen aufweisende, unvollständig kondensierte Silasesquioxane oder bereits funktionalisierte unvollständig kondensierte Silasesquioxane eingesetzt werden, die allesamt mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens nun funktionalisiert werden können, wobei wiederum verschiedenste Strukturen entstehen können.

10

Zur Steuerung bzw. Beschleunigung der Reaktion ist es vorteilhaft, die Umsetzung in Gegenwart eines basischen Katalysators durchzuführen.

Als basische Katalysatoren werden bevorzugt zumindest solche aus der Gruppe OH^- , RO^- , 15 RCOO^- , RNH^- , RCONR^- , R^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , NR_3 , R_3NO eingesetzt, wobei R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen kann. Besonders bevorzugt werden als basische Katalysatoren KOH , NaOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ und/oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt 20 ist die Verwendung von Ammoniumhydroxiden, wie z.B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ als basischer Katalysator. Die Aufzählung dieser Beispiele soll die Erfindung in keiner Weise einschränken, da jedweder basische Katalysator verwendet werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass in der 25 Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion ein Stoffmengenverhältnis von unvollständig kondensiertem Silasesquioxan zur eingesetzten Base von 1000 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt von 100 : 1 bis 2 : 1 und besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 5 : 1 vorliegt.

Es kann vorteilhaft sein, die erfindungsgemäße Umsetzung unvollständig kondensierter 30 oligomerer Silasesquioxane mit Alkoxysilanen in Lösung durchzuführen. Als Lösungsmittel kann sowohl ein polares Solvens als auch ein unpolares Solvens verwendet werden.

Bevorzugt werden Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ether, Säuren, Ester, Anhydride, Alkane, Aromaten und Nitrile, besonders bevorzugt werden Alkohole, Ether, Aceton, Acetonitril, Benzol und Toluol als Lösungsmittel eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von THF, Aceton, Methanol und Ethanol, insbesondere von THF als
5 Lösungsmittel. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die Konzentration der unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane, insbesondere der unvollständig kondensierten Silasesquioxane der Struktur 2 in der Reaktionslösung beträgt
10 in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Beginn der Reaktion bevorzugt von 0.01 mol/l bis 10 mol/l, besonders bevorzugt von 0.1 mol/l bis 2 mol/l und ganz besonders bevorzugt von 0.2 bis 1 mol/l.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Konzentration des Alkoxysilans $X_m\text{Si}(\text{OR}')_n$ in dem
15 erfindungsgemäßen Verfahren zu Beginn der Reaktion die Konzentration des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans übersteigt. Es ist ausreichend, wenn der Alkoxysilanüberschuss gering gehalten wird, jedoch ist ebenso der Einsatz eines deutlichen Überschusses an Alkoxysilan $X_m\text{Si}(\text{OR}')_n$ möglich. Bevorzugt weist die Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion einen molaren Überschuss an Alkoxysilan im Vergleich zum
20 unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxan von bis zu 100 %, vorzugsweise von 0,02 bis 20 %, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 % auf.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn dem Reaktionsgemisch Wasser zugesetzt wird. Teilweise reichen aber auch die vorhandenen
25 Spuren an Wasser im Lösemittel aus bzw. erfolgt die Reaktion bzw. der erfindungsgemäße Umsatz ohne das Vorhandensein von Wasser zu Beginn der Reaktion. Bevorzugt beträgt das Stoffmengenverhältnis von Wasser zum unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxan zu Beginn des Umsatzes von 1000 : 1 bis 0.1 : 1, vorzugsweise von 100 : 1 bis 0.5 : 1, besonders bevorzugt von 10 : 1 bis 1 : 1.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. bei Temperaturen von - 50 bis 300 °C

durchgeführt werden, bevorzugt ist eine Temperatur von 0 bis 200 °C. Besonders bevorzugt wird die Reaktion bei einer Temperatur von 0 °C bis 100 °C durchgeführt. Es ist durchaus möglich, die Temperatur während des erfindungsgemäßen Umsatzes zu variieren. So kann z. B. die Absenkung der Temperatur zum Ende der Reaktion hin, um das Produkt möglichst vollständig zu isolieren, vorteilhaft sein.

Die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane, insbesondere die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Struktur 1 können z. B. für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren eingesetzt werden. Es ergibt sich für diese Silasesquioxane also ein breites Anwendungsfeld.

Die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 können außerdem zur Verbesserung der Klebe- und Verbundeigenschaften, der rheologischen Eigenschaften und/oder der Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in Polyolefinen, in amorphen Polyalphaolefinen, in Polyamiden, in Copolyamiden, in Polyamidcompounds, in Polyestern, in Copolyestern, in Polyacrylaten, in Polymethacrylaten, in Polycarbonaten, in Polyurethanen, in Phenolharzen, in Epoxidharzen, in Polysiloxanen, in Polysilanen, in Kautschuk, in Kautschukcompounds, in Polyvinylchlorid, in Vinylchloridcopolymeren, in Polystyrol, in Copolymeren des Styrols, in ABS-Polymeren und Olefinco- und -terpolymeren verwendet werden.

Ebenso können die erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 in Lacken und Druckfarben zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, des Absetzverhaltens, der Appliziereigenschaften sowie der Oberflächeneigenschaften des Lack- bzw. Druckfarbenfilms eingesetzt werden.

Da zum einen über die R-Gruppe der physikalische Charakter der Silasesquioxane, zum andern über die funktionelle Gruppe X die chemische Reaktivität der Silasesquioxane breit variiert werden kann, ist eine Modifizierung aller gängigen Polymeren möglich. Die

Modifizierung der Polymere durch die funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane kann durch Blending, Grafting, Aufpfropfen, Copolymerisation und Copolykondensation erfolgen. Hierbei ermöglichen die durch das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren eingeführten funktionellen Gruppe X die chemische Verankerung des oligomeren Silasesquioxans an
5 Polymeren durch Grafting, Aufpfropfen, Copolymerisation und Copolykondensation.

Durch die Modifizierung mit geeigneten oligomeren Silasesquioxanen können die rheologischen Eigenschaften, die Klebe- und Verbundeigenschaften sowie die Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in einer Vielzahl von Polymeren günstig beeinflusst
10 werden. Solche organischen Polymere wie z. B. Polyolefine, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polysiloxane, Polysilane, Phenolharze, Epoxidharze, Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymere, Polystyrol und Copolymere des Styrols, ABS-Polymere und Kautschuke können durch Blending, Grafting, Aufpfropfen, Copolymerisation und Copolykondensation mit den
15 funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanen modifiziert werden. Ebenso können die funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane zur Modifizierung von Polymeroberflächen eingesetzt werden, auf denen sie physikalisch oder aber auch über die funktionellen Gruppen X chemisch verankert werden. Die resultierenden Polymere können beispielsweise in Form von Coatings, Lacken, spritzgegossenen oder extrudierten Formteilen, kalandrierten Folien,
20 Schmierstoffen, Klebstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Fasern, Glasfasern oder Verpackungsmaterialien Anwendung finden. Daneben können sie als bioaktive und fungizide Produkte, für Elektronikmaterialien, in der Raumfahrt und zur Herstellung medizinischer Prothesen verwendet werden.

25 Die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane zur Polymermodifizierung ist von Vorteil, da sie in den resultierenden Polymeren die Glas-, Zersetzungs- und damit die Gebrauchstemperatur erhöhen, die Reißfestigkeit, Schlagzähigkeit, Kratzfestigkeit und mechanische Härte erhöhen, die Dichte erniedrigen, die Wärmeleitfähigkeit, den thermischen Ausdehnungskoeffizient und die
30 Dielektrizitätskonstante und die Viskosität erniedrigen, die Oberflächenspannung und Adhäsion verändern, die Entflammbarkeit, Brennbarkeit und Hitzeentwicklung herabsetzen,

die O₂-Permeabilität, die Oxidations- und Korrosionsstabilität erhöhen, die Verarbeitung vereinfachen und Schrumpfungsprozesse eindämmen.

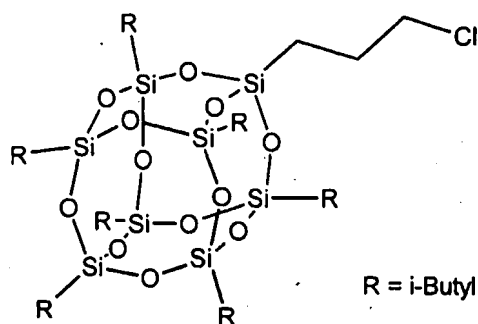
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane können nach gängigen Methoden weiter derivatisiert werden und auch als Ausgangsverbindungen für Katalysatoren dienen. Sie können dabei durch Umsetzung mit Metallverbindungen homogene und heterogene Katalysatoren ausbilden, welche ihrerseits für Oxidationen, Metathese, C-C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisation, Polymerisation, Additionen, Reduktionen, Eliminierungen, Umlagerungen einsetzbar sind. Bevorzugt ist dabei die Umsetzung mit Metallverbindungen von Metallen der Nebengruppen inklusive der Lanthanoide und Actinoide und der 3. und 4. Hauptgruppe.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken:

15

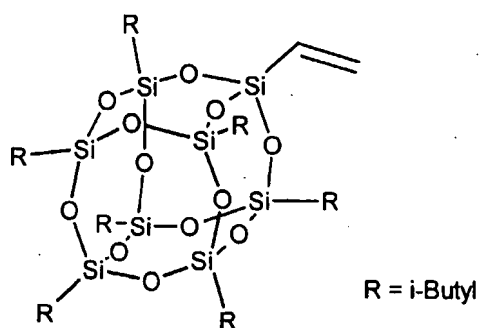
Beispiel 1: Reaktion von (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan

Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF werden bei 20 °C 2.4 ml (13.2 mmol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et₄NOH (35 % Lösung in H₂O, 1.2 mmol Base, 18 mmol H₂O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende weiße Suspension wird mit 100 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit zweimal 50 ml Aceton gewaschen. Man erhält 6.0 g (60 % Ausbeute) **3** als weißes Pulver.

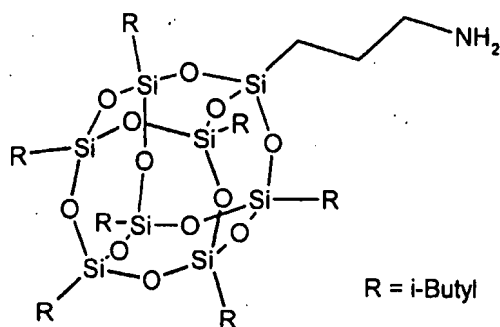


Beispiel 2: Reaktion von (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ mit Vinyltrimethoxysilan

Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF werden bei 20 °C 2.0 ml (13.1 mmol) Vinyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et₄NOH (35 % Lösung in H₂O, 1.2 mmol Base, 18 mmol H₂O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende trübe Lösung wird mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 6.1 g (60 % Ausbeute) **4** als weißes Pulver.

**4****10 Beispiel 3: Reaktion von (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ mit 3-Aminopropyltriethoxysilan**

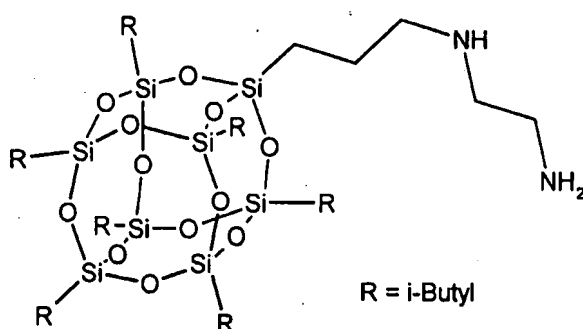
Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF werden bei 20 °C 3.0 ml (12.8 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et₄NOH (35 % Lösung in H₂O, 1.2 mmol Base, 18 mmol H₂O) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren werden 3.1 g (30 % Ausbeute) **5** als weißes Pulver erhalten.

**5**

Beispiel 4: Reaktion von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ mit N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-ethylendiamin

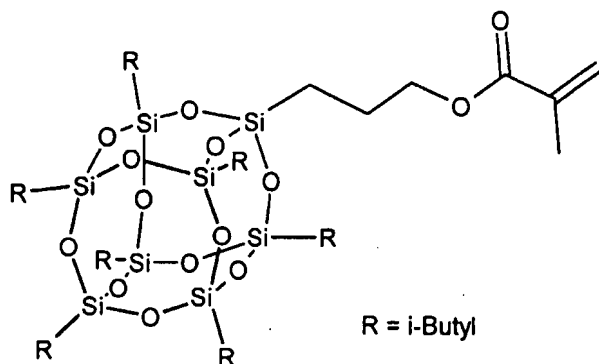
Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20 °C 2.8 ml (12.8 mmol) N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-ethylendiamin gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35 % Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Anschließend wird die leicht trübe Lösung mit 100 ml Acetonitril versetzt. Nach dem Abfiltrieren werden 0.7 g (7 % Ausbeute) 6 als weißes Pulver erhalten.

10

**6****15 Beispiel 5: Reaktion von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ mit 3-(Trimethoxysilyl)propyl-methacrylat**

Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in 20 ml THF werden bei 20 °C 3.0 ml (12.6 mmol) 3-(Trimethoxysilyl)propyl-methacrylat gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et_4NOH (35 % Lösung in H_2O , 1.2 mmol Base, 18 mmol H_2O) wird über Nacht gerührt. Die klare Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 4.0 g (70 % Ausbeute) 7 als weißes Pulver.

14

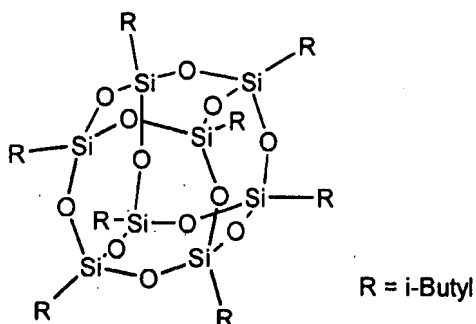


7

Beispiel 6: Reaktion von (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ mit Isobutyltrimethoxysilan

- Zu einer Lösung von 10.0 g (12.6 mmol) (Isobutyl)₇Si₇O₉(OH)₃ in 20 ml THF werden bei
- 5 20 °C 2.5 ml Isobutyltrimethoxysilan gegeben. Nach Zugabe von 0.5 ml Et₄NOH (35 % Lösung in H₂O, 1.2 mmol Base, 18 mmol H₂O) wird über Nacht gerührt. Die resultierende leicht trübe Lösung wird daraufhin mit 200 ml MeOH versetzt. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit 30 ml Aceton gewaschen. Man erhält 4.0 g (40 % Ausbeute) 8 als weißes Pulver.

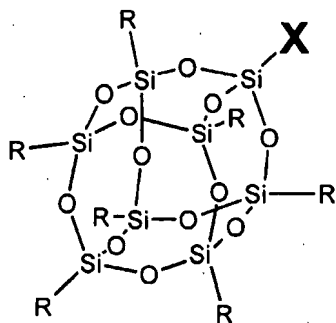
10



8

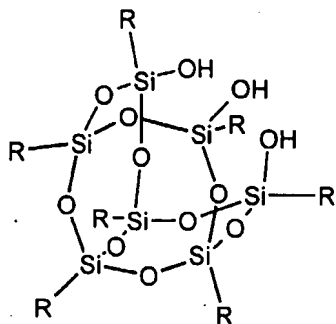
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass unvollständig kondensierte oligomere Silasesquioxane mit Alkoxysilanen umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Umsetzung der unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxane mit Alkoxysilanen unter Basenkatalyse durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass als Alkoxysilane Verbindungen der Formel $X_mSi(OR')_n$ eingesetzt werden,
wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter funktionalisiert sein können, und/oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-,
20 Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen funktionalisiert ist, darstellen können, R' ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-,
25 Aryl-, Heteroarylrest darstellt und m und n Werte von 1 bis 3 einnehmen können mit der Maßgabe, dass die Summe aus m und n 4 ergibt.
4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass funktionalisierte oligomere Silasesquioxane der Struktur 1



1

durch Reaktion unvollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane der Struktur 2



2

- 5 mit Alkoxysilanen $\text{XSi}(\text{OR}')_3$ unter Basenkatalyse hergestellt werden,
 wobei X eine Wasserstoff-, Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-,
 Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-,
 Phosphingruppe, wobei – sofern möglich – diese Reste X ihrerseits wiederum weiter
 funktionalisiert sein können, oder/und einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-,
 10 Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest, der
 mit Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-,
 Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppen
 funktionalisiert ist, darstellen können, R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder
 unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-,
 15 Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe X darstellen kann und R' ein

Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen kann.

5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass als basischer Katalysator zumindest einer aus der Gruppe, die OH^- , RO^- , RCOO^- , RNH^- , RCONR^- , R^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , NR_3 und R_3NO umfasst, eingesetzt wird, wobei R ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen kann.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass als basischer Katalysator KOH , NaOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ und/oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass als basischer Katalysator $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Umsetzen von unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen mit Alkoxysilanen in Lösung erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass als Lösemittel halogenfreie Systeme ausgewählt Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Ethern, Säuren, Estern, Anhydriden, Alkanen, Aromaten und Nitrilen oder deren Mischungen eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösungsmittel THF, Aceton, Methanol und Ethanol oder Mischungen dieser
Lösungsmittel verwendet werden.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösungsmittel THF verwendet wird.
- 10 12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Konzentration des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans in
der Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion von 0,01 mol/l bis 10 mol/l beträgt.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Konzentration des unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxans in
der Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion von 0,2 mol/l bis 1 mol/l beträgt.
- 20 14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Stoffmengenverhältnis des unvollständig kondensierten oligomeren Silases-
quioxans zum basischen Katalysator von 1000 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Stoffmengenverhältnis des unvollständig kondensierten oligomeren Silases-
quioxans zum basischen Katalysator von 20 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
- 30 16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Umsatz in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass das Stoffmengenverhältnis von Wasser zu dem unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxan zu Beginn des Umsatzes von 1000 : 1 bis 0.1 : 1 beträgt.
18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass das Stoffmengenverhältnis von eingesetztem Wasser zu dem unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxan von 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Herstellung der funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane bei einer Temperatur von - 50 °C bis 300 °C durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Herstellung der funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane bei einer Temperatur von 0 °C bis 100 °C durchgeführt wird.
21. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane für weitere Derivatisierungen, für die Synthese von
25 Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.
22. Verwendung der nach den Ansprüchen 4 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 für weitere Derivatisierungen, für die Synthese
30 von Katalysatoren und deren Ausgangsverbindungen sowie für die Synthese bzw. Modifizierung von Polymeren.

23. Verwendung der nach den Ansprüchen 4 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 zur Verbesserung der Klebe- und Verbundeigenschaften, der rheologischen Eigenschaften und/oder der Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten in Polyolefinen, in amorphen Polyalphaolefinen, in Polyamiden, in Copolyamiden, in Polyamidcompounds, in Polyestern, in Copolyestern, in Polyacrylaten, in Polymethacrylaten, in Polycarbonaten, in Polyurethanen, in Phenolharzen, in Epoxidharzen, in Polysiloxanen, in Polysilanen, in Kautschuk, in Kautschukcompounds, in Polyvinylchlorid, in Vinylchloridcopolymeren, in Polystyrol, in Copolymeren des Styrols, in ABS-Polymeren und Olefinco- und -terpolymeren.
24. Verwendung der nach den Ansprüchen 4 bis 20 hergestellten funktionalisierten oligomeren Silasesquioxane der Formel 1 in Lacken und Druckfarben zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, des Absetzverhaltens, der Appliziereigenschaften sowie der Oberflächeneigenschaften des Lack- bzw. Druckfarbenfilms.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/12678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|---------------------------|
| X | FEHER F J ET AL: "SILSESQUIOXANES AND SPHEROSILICATES AS PRECURSORS TO HYBRID INORGANIC/ORGANIC MATERIALS" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WASHINGTON, DC, US, vol. 82, 2000, pages 301-302, XP001037239 ISSN: 0743-0515 the whole document --- -/-- | 1-3, 5-11,16, 19-21 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2002

Date of mailing of the international search report

10/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/EP 02/12678

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | <p>DESCHLER ET AL: "3-CHLOROPROPYLTRIALKOXYSILANES - KEY INTERMEDIATES FOR THE COMMERCIAL PRODUCTION OF ORGANOFUNCTIONALIZED SILANES AND POLYSILOXANES" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 25, 1986, pages 236-252, XP002120027 ISSN: 0570-0833 page 247, column 2 -page 248, column 2</p> | 1-21 |
| Y | <p>FEHER F J ET AL: "SILSESQUIOXANES AS MODELS FOR SILICA SURFACES" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 111, 1 March 1989 (1989-03-01), pages 1741-1748, XP001037318 ISSN: 0002-7863 cited in the application the whole document</p> | 1-21 |
| X | <p>US 5 412 053 A (LICHTENHAN JOSEPH D ET AL) 2 May 1995 (1995-05-02) the whole document</p> | 21 |
| X | <p>WO 00 76634 A (GAS SEPARATION TECHNOLOGY INC ;GODDARD DAVID M (US); SAMMONS JACK) 21 December 2000 (2000-12-21) page 4 -page 40; claim 12; examples 1-9</p> | 21-23 |
| X | <p>FEHER F J ET AL: "CONTROLLED PARTIAL HYDROLYSIS OF SPHEROSILICATE FRAMEWORKS: SYNTHESIS OF ENDO-(ME₃SIO)₆SI₆O₇(OH)₄ AND ENDO-(ME₃SIO)₆SI₆O₇OSIME₂(CH=CH₂)₄ FROM (ME₃SIO)₆SI₆O₉" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1999, pages 2513-2514, XP001038447 ISSN: 1359-7345 page 2514, column 1, paragraph 2</p> | 21 |
| A | <p>EP 0 464 836 A (DOW CORNING) 8 January 1992 (1992-01-08) claim 1</p> | 24 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/12678

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-20

preparation of functionalized oligomeric silsesquioxanes.

2. Claims 21-22

use of functionalized oligomeric silsesquioxanes for further derivatizations.

3. Claims 23-24

use of functionalized oligomeric silsesquioxanes for influencing physical properties of chemicals and mixtures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 02/12678

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5412053 | A | 02-05-1995 | US 5484867 A | 16-01-1996 |
| | | | US 5589562 A | 31-12-1996 |
| WO 0076634 | A | 21-12-2000 | AU 5869500 A | 02-01-2001 |
| | | | EP 1202791 A1 | 08-05-2002 |
| | | | WO 0076634 A1 | 21-12-2000 |
| | | | US 6425936 B1 | 30-07-2002 |
| EP 0464836 | A | 08-01-1992 | US 5075103 A | 24-12-1991 |
| | | | CA 2043690 A1 | 07-01-1992 |
| | | | DE 69112299 D1 | 28-09-1995 |
| | | | DE 69112299 T2 | 15-02-1996 |
| | | | EP 0464836 A2 | 08-01-1992 |
| | | | JP 4230312 A | 19-08-1992 |
| | | | US 5085859 A | 04-02-1992 |
| | | | US 5733537 A | 31-03-1998 |
| | | | US 5173290 A | 22-12-1992 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12678

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F7/21

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|---------------------------|
| X | FEHER F J ET AL: "SILSESQUIOXANES AND SPHEROSILICATES AS PRECURSORS TO HYBRID INORGANIC/ORGANIC MATERIALS" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WASHINGTON, DC, US, Bd. 82, 2000, Seiten 301-302, XP001037239 ISSN: 0743-0515 das ganze Dokument. --- -/- | 1-3, 5-11,16, 19-21 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/01/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|----------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. * |
| Y | <p>DESCHLER ET AL: "3-CHLOROPROPYLTRIALKOXYSILANES - KEY INTERMEDIATES FOR THE COMMERCIAL PRODUCTION OF ORGANOFUNCTIONALIZED SILANES AND POLYSILOXANES" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 25, 1986, Seiten 236-252, XP002120027 ISSN: 0570-0833 Seite 247, Spalte 2 -Seite 248, Spalte 2</p> | 1-21 |
| Y | <p>FEHER F J ET AL: "SILSESQUIOXANES AS MODELS FOR SILICA SURFACES" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 111, 1. März 1989 (1989-03-01), Seiten 1741-1748, XP001037318 ISSN: 0002-7863 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> | 1-21 |
| X | <p>US 5 412 053 A (LICHTENHAN JOSEPH D ET AL) 2. Mai 1995 (1995-05-02) das ganze Dokument</p> | 21 |
| X | <p>WO 00 76634 A (GAS SEPARATION TECHNOLOGY INC ;GODDARD DAVID M (US); SAMMONS JACK) 21. Dezember 2000 (2000-12-21), Seite 4 -Seite 40; Anspruch 12; Beispiele 1-9</p> | 21-23 |
| X | <p>FEHER F J ET AL: "CONTROLLED PARTIAL HYDROLYSIS OF SPHEROSILICATE FRAMEWORKS: SYNTHESSES OF ENDO-(ME₃SIO)₆SI₆O₇(OH)₄ AND ENDO-(ME₃SIO)₆SI₆O₇ÄOSIME₂(CH=CH₂)Ü₄ FROM (ME₃SIO)₆SI₆O₉" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1999, Seiten 2513-2514, XP001038447 ISSN: 1359-7345 Seite 2514, Spalte 1, Absatz 2</p> | 21 |
| A | <p>EP 0 464 836 A (DOW CORNING) 8. Januar 1992 (1992-01-08) Anspruch 1</p> | 24 |

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-20

Herstellung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane

2. Ansprüche: 21-22

Verwendung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane für weitere Derivatisierungen

3. Ansprüche: 23-24

Verwendung funktionalisierter oligomerer Silasesquioxane für die Beeinflussung physikalischer Eigenschaften von Chemikalien und Mischungen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12678

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5412053 A | 02-05-1995 | US 5484867 A | 16-01-1996 |
| | | US 5589562 A | 31-12-1996 |
| WO 0076634 A | 21-12-2000 | AU 5869500 A | 02-01-2001 |
| | | EP 1202791 A1 | 08-05-2002 |
| | | WO 0076634 A1 | 21-12-2000 |
| | | US 6425936 B1 | 30-07-2002 |
| EP 0464836 A | 08-01-1992 | US 5075103 A | 24-12-1991 |
| | | CA 2043690 A1 | 07-01-1992 |
| | | DE 69112299 D1 | 28-09-1995 |
| | | DE 69112299 T2 | 15-02-1996 |
| | | EP 0464836 A2 | 08-01-1992 |
| | | JP 4230312 A | 19-08-1992 |
| | | US 5085859 A | 04-02-1992 |
| | | US 5733537 A | 31-03-1998 |
| | | US 5173290 A | 22-12-1992 |